

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-82101

(43) 公開日 平成9年(1997)3月28日

(51) IntCl<sup>6</sup>

F 2 1 K 2/06

識別記号

庁内整理番号

F I

F 2 1 K 2/06

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-238437

(22) 出願日 平成7年(1995)9月18日

(71) 出願人 000002381

株式会社精工舎

東京都中央区京橋2丁目6番21号

(72) 発明者 米沢 恵一

東京都墨田区太平四丁目1番1号 株式会

社精工舎内

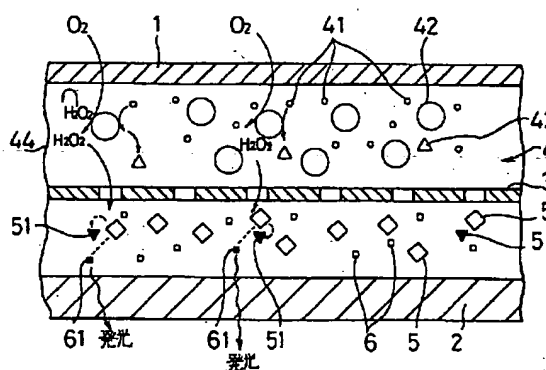
(74) 代理人 弁理士 松田 和子

(54) 【発明の名称】 化学発光装置

(57) 【要約】

【課題】 設置環境に左右されないで常に一定の発光輝度で長期に亘って安定して発光する装置を提供する。

【解決手段】 一方の面を酸素透過膜1で覆い、他方の面を透明なアクリルシート2で覆い、酸素透過膜1とアクリルシート2との間にポリウレタ膜3を設ける。酸素透過膜1とポリウレタ膜3との間に、グルコース41とグルコースオキシダーゼ42とを封入し、酸素透過膜1を透過した酸素と反応して過酸化水素44を生成させる。ポリウレタ膜3とアクリルシート2との間にしゅう酸エステル誘導体5とアントラセン誘導体6とを封入し、ポリウレタ膜3を透過した過酸化水素44との化学反応によって生じた反応エネルギーでアントラセン誘導体6を励起させて発光させる。この光がアクリルシート2を透過して観者に視認される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一方の面が酸素透過膜により覆われており、

他方の面が透明膜で覆われており、

上記酸素透過膜と上記透明膜との間に、低分子量物質を透過する微細孔を有する隔壁膜を設けてあり、

上記酸素透過膜と上記隔壁膜との間に、上記酸素透過膜を透過した酸素と反応して酸化剤を生成する物質が封入してあり、

上記隔壁膜と上記透明膜との間に、上記隔壁膜を透過した酸化剤と反応する物質と、その反応エネルギーで励起されて発光する物質とが封入してあることを特徴とする化学発光装置。

【請求項2】 請求項1において、上記の酸素と反応して酸化剤を生成する物質は、グルコースとグルコースオキシダーゼであることを特徴とする化学発光装置。

【請求項3】 請求項1において、上記隔壁膜は、上記酸素透過膜側の面にグルコアミラーゼが固定化してあるポリウレアマイクロカプセル膜であり、このポリウレアマイクロカプセル膜内にグルコースオキシダーゼが封入してあり、

上記酸素透過膜と上記隔壁膜との間には、デンブロンが封入してあることを特徴とする化学発光装置。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれかにおいて、上記隔壁膜と上記透明膜との間には、ルミノール誘導体またはしゅう酸エステル誘導体と、アントラセン誘導体とを封入してあることを特徴とする化学発光装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、夜間照明等に利用する化学発光装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、発光素子として、EL素子等による電界発光、放射性同位体や蓄光性（長残光性）蛍光体を使用する物理発光、および化合物の酸化反応を利用した化学発光等が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、電界発光は、エネルギー源を外部から供給しているため回路等が必要となり構造上複雑となりやすい。また、放射性同位体を使用した物理発光では、取扱い上安全性に問題があり、法規制により使用量が制限されているため、例えば時計の文字板全体を照らすような用途や大面積の発光部を有する文字板には用いられない。これらの問題点の対応策として、蓄光性（長残光性）蛍光体が利用されているが、発光持続時間が十数時間と短く、かつ外部光のエネルギーで励起・発光するので、薄暗い設置環境では十分な発光輝度が得られないという問題がある。

【0004】さらに、上記の化学発光においては、設置環境には左右されずかつ発光輝度も十分に得られるが、

たとえば酸化剤として過酸化水素を直接セル内に封入するため安全性に問題があり、物理発光のように繰り返し発光させることができず発光寿命が短く、発光持続時間も十数時間程度と短いという問題がある。

【0005】そこで、本発明の目的は、薄暗い等の設置環境に左右されないで常に一定の発光輝度を有し、発光寿命を飛躍的に延長させ、かつ製造上および取扱い上の安全性を確保することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の化学発光装置では、上記の化学発光による装置において酸化剤を直接セル内に封入する危険を排している。即ち、一方の面が酸素透過膜により覆われており、他方の面が透明膜で覆われており、酸素透過膜と透明膜との間に、低分子量物質を透過する微細孔を有する隔壁膜を設けてある。酸素透過膜と隔壁膜との間に、酸素透過膜を透過した酸素と反応して酸化剤を生成する物質が封入してある。隔壁膜と透明膜との間に、隔壁膜を透過した酸化剤と反応する物質と、その反応エネルギーで励起されて発光する物質とが封入してあることを特徴としている。

【0007】上記の酸素と反応して酸化剤を生成する物質は、グルコースとグルコースオキシダーゼが好ましい。

【0008】さらに好ましくは、上記の隔壁膜は、酸素透過膜側の面にグルコアミラーゼが固定化してあるポリウレアマイクロカプセル膜であり、このポリウレアマイクロカプセル膜内にグルコースオキシダーゼが封入してあり、酸素透過膜と隔壁膜との間にはデンブロンが封入される。

【0009】さらに好ましくは、上記の隔壁膜と透明膜との間には、ルミノール誘導体またはしゅう酸エステル誘導体と、アントラセン誘導体とが封入される。

【0010】

【発明の実施の形態】図1に要部を切断して内部の構成を示している。本発明の化学発光装置は、その一方の面は酸素透過膜1により覆われている。酸素透過膜1は、一例としてゴアテックス（商標）が使用されており、水など、溶液の溶媒や溶質を透過せずに酸素（空気）は透過する機能を持ったフィルムである。他方の面は透明膜2で覆われている。透明膜2はアクリルシートやポリエチレンテレフタレートシートなどが使用されており、溶液も酸素もほとんど透過しない透明のフィルムである。酸素透過膜1と透明膜2との間に、低分子量物質を透過する微細孔を有する隔壁膜3を設けてある。隔壁膜3は一例としてポリウレア膜が用いられ、水や過酸化水素などの低分子量物質は、ポリウレア膜の微細孔を透過可能である。

【0011】酸素透過膜1と隔壁膜3との間に、酸素透過膜1を透過した酸素と反応して酸化剤を生成する物質

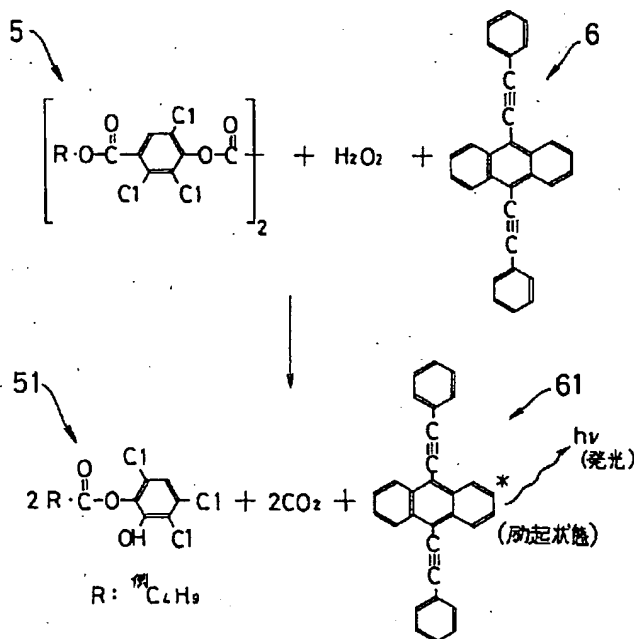
4が封入してある。一例として、グルコース41とグルコースオキシダーゼ42とによる物質4が封入される。従って、酸素透過膜1を透過して空気中から酸素が取り込まれると、グルコースオキシダーゼ42の作用によって、グルコース41からグルコノラクトン43と、酸化剤である過酸化水素44が生成する。

【0012】隔壁膜3と透明膜2との間に、隔壁膜3を透過した酸化剤44と反応する物質5と、その反応エネルギーで励起されて発光する物質6とが封入してある。物質5の一例として、しゅう酸エステル誘導体 $C_{24}H_{20}O_8Cl_6$ が使用され、物質6としてアントラセン誘導体

(蛍光体) $C_{30}H_{18}$ が使用される。しゅう酸エステル誘導体の一例としては、ビス〔2, 4, 5-トリクロロ-6-(ベンチルオキシカルボニル)フェニル〕オキサレートがあり、アントラセン誘導体の一例としては9, 10-ビス(フェニルエチニル)アントラセンがある。また、溶媒としてフタル酸ジブチル、触媒としてテトラブチルアンモニウムが使用される。過酸化水素 $H_2O_2$ が隔壁膜3を透過して供給されると、

【0013】

【化1】



【0014】の化学反応が発生して化学反応生成物51を生じ、その反応エネルギーによって蛍光体6が励起状態の蛍光体61となり、これが基底状態に戻る際に510nmの黄緑色の光を発する。この光が透明膜2を透過して観者によって視認される。

【0015】この光の発光輝度は数百ミリcd/m<sup>2</sup>程度であり、これは数m程度の夜間の照明として実用に供することが可能である。この発光輝度を保ちながら、数ヶ月から数年間発光させ続けることが可能であるので、例えば、目覚時計の夜間視認などに用いることが可能である。発光時間即ち発光の寿命は、酸素透過膜1の空孔率(酸素透過率)をコントロールして酸素の取込み量を制御することによって調整できる。

【0016】酸化剤を生成する物質4としては、上に述べた物質の他に、例えば次の物質が考えられる。即ち、上記の隔壁膜3として、酸素透過膜側1の面にグルコamilラーゼが固定化してあるポリウレアマイクロカプセル膜を用い、このポリウレアマイクロカプセル膜内にグルコースオキシダーゼを封入したものを用いる。そして酸素透過膜1とこの隔壁膜3との間に、デンブンを封入す

る。酸素透過膜1を酸素が透過してくると、デンブンはグルコamilラーゼによってグルコースに分解され、グルコースはカプセル膜を透過してカプセル内部に流入し、グルコースオキシダーゼの作用でグルコノラクトンに変換されて過酸化水素を発生する。

【0017】また、酸化剤と反応する物質5としては、しゅう酸エステル誘導体の他に、例えばルミノール誘導体が考えられ、ルミノール誘導体の一例としてルミノールがある。

【0018】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の化学発光装置は、一方の面を覆っている酸素透過膜を透過した酸素と反応して酸化剤を生成し、隔壁膜を透過した酸化剤と反応する際の反応エネルギーで励起されて発光し、この光を透明膜を透過して視認する構成であるので、酸素透過膜の酸素透過率を選択することにより発光寿命を飛躍的に延長させることができる。また、内部に封入する物質には直接酸化剤を含有していないので、製造上および取扱い上の安全性を確保することができる。さらに、内部での化学反応による反応エネルギーを励起エネ

ルギー源としているので、外部環境要因、例えば薄暗い場所や部屋の照度等の設置環境に左右されことなく、常に一定の発光輝度で発光させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】要部の拡大断面図である。

【符号の説明】

- 1 酸素透過膜
- 2 透明膜

- 3 隔壁膜
- 4 酸素と反応して酸化剤を生成する物質
  - 41 グルコース
  - 42 グルコースオキシダーゼ
  - 44 酸化剤（過酸化水素）
- 5 酸化剤と反応する物質
- 6 反応エネルギーで励起されて発光する物質（蛍光体）

【図1】

